

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-269528

(43)Date of publication of application : 29.09.2000

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 11-068436

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 15.03.1999

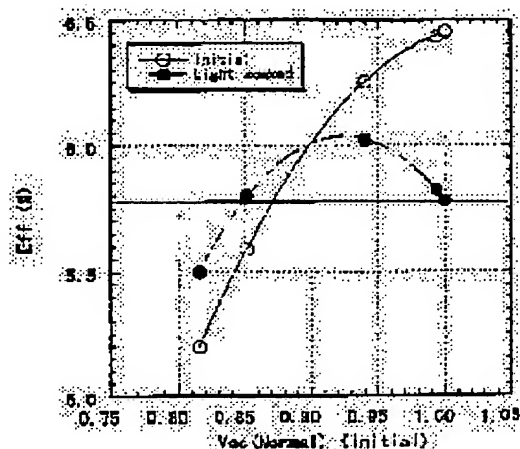
(72)Inventor : SASAKI TOSHIAKI  
FUJIKAKE SHINJI

## (54) NON-MONOCRYSTAL SOLAR BATTERY

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve efficiency after irradiation of light in a pin solar battery, using a non-monocrystal thin film.

SOLUTION: The film thickness of a p-type semiconductor is set, so that an open voltage before irradiation of light can be set to 0.85–0.99 times as large as the maximum value of the open voltage before irradiation of light. The acceptor impurity concentration of the p-type semiconductor can be set so that the open voltage before the irradiation of light can be set so as to be 0.85–0.99 times as large as the maximum value of the open voltage before the irradiation of light. For the condition of irradiation of light, 10 hours or more is set for 1 SUN, or that (light intensity [SUN]) $\times$ (time [h]) is set at 10 or more.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-269528  
(P2000-269528A)

(43) 公開日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 L 31/04

識別記号

F I  
H 0 1 L 31/04

テ-マコ-ド\*(参考)

V 5 F 0 5 1  
X

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-68436

(22) 出願日 平成11年3月15日 (1999.3.15)

(71) 出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72) 発明者 佐々木 敏明

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72) 発明者 藤掛 伸二

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(74) 代理人 100088339

弁理士 篠部 正治

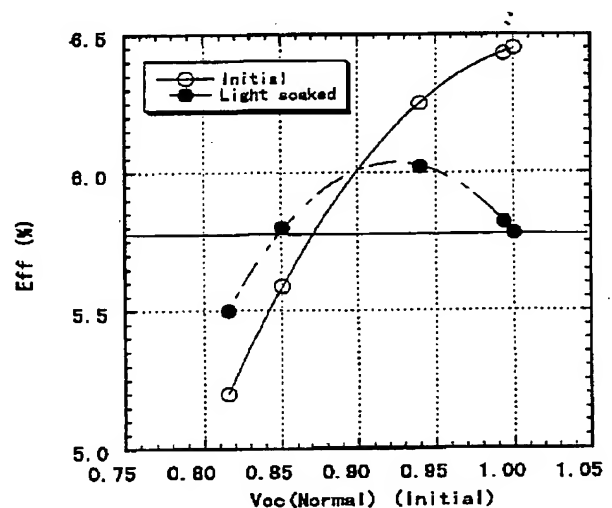
Fターム(参考) 5F051 AA03 AA04 AA05 BA17 CA05  
CA32 DA04 GA03

(54) 【発明の名称】 非単結晶太陽電池

(57) 【要約】

【課題】 非単結晶薄膜を用いた p i n 太陽電池において、光照射後の効率の向上を図る。

【解決手段】 光照射前の開放電圧が、光照射後の開放電圧の極大値に対して、0.85~0.99倍になるように、p型半導体の膜厚を設定する。光照射前の開放電圧の極大値に対して、0.85~0.99倍になるように、p型半導体のアクセプタ不純物濃度を設定しても良い。光照射の条件としては、1 SUN で10時間以上、または(光強度 [SUN])<sup>2</sup> × (時間 [h]) を10以上とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】非単結晶薄膜からなるp型半導体層、実質的に真性なi型半導体層、n型半導体層を積層したpin接合を少なくとも一つ有する非単結晶太陽電池において、非単結晶太陽電池の光照射前の開放電圧が、光照射前の開放電圧の最大値の0.85～0.99倍になるように前記p型半導体を設定し、光照射をおこなうことを特徴とする非単結晶太陽電池。

【請求項2】光照射前の開放電圧が、p型半導体の膜厚に対する光照射前の開放電圧の最大値の0.85～0.99倍になるように前記p型半導体の膜厚を設定することを特徴とする請求項1記載の非単結晶太陽電池。

【請求項3】光照射前の開放電圧が、p型半導体のアクセプタ不純物濃度に対する光照射前の開放電圧の最大値の0.85～0.99倍になるように該p型半導体のアクセプタ不純物濃度を設定することを特徴とする請求項1記載の非単結晶太陽電池。

【請求項4】p型半導体層が、アモルファスシリコンまたはアモルファスシリコン合金であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の非単結晶太陽電池。

【請求項5】p型半導体層が、微結晶シリコンまたは微結晶シリコン合金であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の非単結晶太陽電池。

【請求項6】p型半導体層が、多結晶シリコンであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の非単結晶太陽電池。

【請求項7】p型半導体層が、アモルファスシリコンオキサイドであることを特徴とする請求項4記載の非単結晶太陽電池。

【請求項8】p型半導体層が、アモルファスシリコンカーバイドであることを特徴とする請求項4記載の非単結晶太陽電池。

【請求項9】p型半導体層が、アモルファスシリコンナイトライドであることを特徴とする請求項4記載の非単結晶太陽電池。

【請求項10】p型半導体層が、微結晶シリコンオキサイドであることを特徴とする請求項5記載の非単結晶太陽電池。

【請求項11】p型半導体層が、微結晶シリコンカーバイドであることを特徴とする請求項5記載の非単結晶太陽電池。

【請求項12】p型半導体層が、微結晶シリコンナイトライドであることを特徴とする請求項5記載の非単結晶太陽電池。

【請求項13】非単結晶薄膜からなるp型半導体層、実質的に真性なi型半導体層、n型半導体層を積層したpin接合を少なくとも一つ有する非単結晶太陽電池において、p型半導体層としてアモルファスシリコンオキサイドを用い、該p型半導体層の膜厚を、光照射前の開放電

(2)

特開2000-269528

2

圧が最大となるp型半導体層の膜厚の0.25～0.83倍とし、光照射をおこなうことを特徴とする非単結晶太陽電池。

【請求項14】非単結晶薄膜からなるp型半導体層、実質的に真性なi型半導体層、n型半導体層を積層したpin接合を少なくとも一つ有する非単結晶太陽電池において、p型半導体層として微結晶シリコンを用い、該p型半導体の膜厚を、光照射前の開放電圧が最大となるp型半導体層の膜厚の0.08～0.83倍とし、光照射をおこなうことを特徴とする非単結晶太陽電池。

【請求項15】非単結晶薄膜からなるp型半導体層、実質的に真性なi型半導体層、n型半導体層を積層したpin接合を少なくとも一つ有する非単結晶太陽電池において、p型半導体層としてアモルファスシリコンオキサイドを用い、該p型半導体層の膜厚を3～10nmとし、光照射をおこなうことを特徴とする非単結晶太陽電池。

【請求項16】非単結晶薄膜からなるp型半導体層、実質的に真性なi型半導体層、n型半導体層を積層したpin接合を少なくとも一つ有する非単結晶太陽電池において、p型半導体層として微結晶シリコンを用い、該p型半導体の膜厚を5～50nmとし、光照射をおこなうことを特徴とする非単結晶太陽電池。

【請求項17】i型半導体層とp型半導体層との間に、非単結晶薄膜からなるp-i界面層を有することを特徴とする請求項1ないし16のいずれかに記載の非単結晶太陽電池。

【請求項18】光照射を、光強度1SUNで10時間以上おこなうことを特徴とする請求項1ないし17のいずれかに記載の非単結晶太陽電池。

【請求項19】 $(\text{光強度}[\text{SUN}])^2 \times (\text{時間}[\text{h}]) > 10$ なる条件の光照射をおこなうことを特徴とする請求項1ないし17のいずれかに記載の非単結晶太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、非単結晶薄膜を用いた薄膜太陽電池に関する。

【0002】

【従来の技術】非単結晶薄膜のp型半導体層（以下p層）、実質的に真性な半導体層（以下i層）、n型半導体層（以下n層）を積層したpin接合を少なくとも一つ有するp-i-n薄膜太陽電池、特にシリコン系のアモルファスシリコン（以下a-Siと記す）、微結晶シリコン（以下μc-Siと記す）、多結晶シリコン等の非単結晶薄膜を用いたp-i-n薄膜太陽電池は、単結晶シリコンの太陽電池と比較して、大面積に、低温で、安価に作成できることから、電力用の大面積薄膜太陽電池として期待されている。

【0003】非単結晶太陽電池の効率向上のために、p-i-n型太陽電池の窓層であるp層材料として、ワイドギャップa-Si合金やμc-Siを適用した例が報告されている。

a-Si合金としては、例えば、アモルファスシリコンカーバイド(以下a-SiCと記す)、アモルファスシリコンオキサイド(以下a-SiOと記す)、アモルファスシリコンナイトライド(以下a-SiNと記す)等が挙げられる。これらの材料をp層に用いることによって、光吸収損の低減による短絡電流密度(以下Jscと記す)の増加、拡散電位の増加による開放電圧(以下Vocと記す)の向上が図られている。

【0004】しかし、非単結晶太陽電池、特にa-Si太陽電池は、光照射により効率が低下することが知られている。初期特性に対して光照射後は、一般にVoc、Jsc、曲線因子(以下FFと記す)のいずれもが低下して、効率(以下Effと記す)が低下する。

【0005】これまで、p層の条件は主に、初期特性に対して最適化され、それが光照射後も最適なものと考えられていて、光照射後の特性に関してはあまり考慮されていなかった。

【0006】これに対して、最近i層に水素で希釈したシランを用いて成膜したa-Siを適用して、光照射後にVocが増加する例が報告されている。例えば、光CVD法を用いたSiamchaiらは、p-i界面層のないa-Si太陽電池で、i層の水素希釈度を上げると初期に対して光照射後にVocが増加すること、そしてその原因は水素希釈によるi層中の欠陥エネルギーの違いに起因することを報告している[Pavan Siamchai and Makoto Konagai, Proc. IEEE 25th Photovoltaic Specialists Conference(1996) pp. 1093; Pavan Siamchai and Makoto Konagai, Appl. Phys. Lett., Vol. 67(1995) pp. 3468]。しかし、光照射でVocの増加するa-Si太陽電池の光照射後のEffは、p-i界面層を含む通常の光劣化を示すa-Si太陽電池のEffを上回らなかった。また、光照射によるVocの増加は、i層の作成条件に依存するとしている。

【0007】また、Isomuraらは、プラズマCVD法を用いて、シランを10倍以上に水素希釈すると光照射後にVocが増加し、この原因はp層やp-i界面層に無関係と報告している[Masao Isomura, Hiroshi Yamamoto, Michio Kondo and Akihisa Matsuda, Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, to be published]。しかし、この場合も光照射によりVocが増加するものの、Effの向上には至っていない。この報告もまた、光照射によるVocの増加は、i層の作成条件に依存するとしている。

【0008】更に、Xiらは炭素(以下Cと記す)を多量に含むa-SiCのp層と、p-i界面層の最適化によってVocを向上したとき、初期のVocが低いときに光照射後のVocが増加することを報告している[Jinping Xi, Tongyu Liu, Vincent lafelice, Martin Nugent, Kevi Si, Joe del Cueto, Malathi Ghosh, Frank Kampas, Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference(1993) pp. 821]。しかし、光照射後にVocが増加したときのEffの向

上は示されていない。また、p層やp-i界面層の作成条件と光照射後のVoc増加との関係について何ら具体的に報告していない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】非単結晶薄膜p-i-n太陽電池のp層にワイドギャップアモルファス合金や $\mu$ c-Siを用いて、Effの向上が図られたが、実用化のためにはさらなるEff向上が必要である。

【0010】また、p層の条件として、初期特性で最適化されたものが、光照射後も最適であると考えられてきたが、必ずしも光照射後の特性にとって最適ではないという問題がある。例えば上で記したように、i層の作成条件によって、光照射後にVocが増加する例はあるが、光照射後のEff向上には至っていない。このような問題に鑑み本発明の目的は、光照射後の特性に注目し、特に光照射後の効率が高い非単結晶薄膜太陽電池を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】発明者らは様々な実験をおこない、例えばVocなどの初期特性で最適化されたp層が光照射後には最適でないことを見だし、光照射後の特性、特に効率に着目し、その最大化のための条件を確立した。すなわち、非単結晶薄膜からなるp型半導体層、実質的に真性なi型半導体層、n型半導体層を積層したpin接合を少なくとも一つ有する非単結晶太陽電池において、非単結晶太陽電池の光照射前の開放電圧が、光照射前の開放電圧の最大値の0.85~0.99倍になるように前記p型半導体層、例えば、その膜厚やアクセプタ不純物濃度等を設定し、光照射をおこなうものとする。

【0012】後述するように、p型半導体層の材質、膜厚、不純物濃度を変えた実験で、いずれも同じ結果として光照射前の開放電圧が最大値の0.85~0.99倍になるように設定すれば、光照射前の開放電圧が最大値のものより光照射後に高い効率が得られることがわかった。

【0013】この理由は次のように説明される。初期のVocはp層の膜厚(Dp)を厚くするに従って増加し、ある膜厚で最大になる。初期においてVocが最大になるこの膜厚をDpsatと呼ぶことにする。しかし、Dpが厚くなるに従って、p層での光吸収ロスが増えてJscは減少する。従って、初期の効率はほぼDp~Dpsatで最大になる。

【0014】一方、我々はDp<Dpsatとした非単結晶太陽電池に光照射すると、Vocが増加することを実験的に見出した。そして光照射後にVocが最大になる膜厚Dpsat-2はDpsatより薄い。Dpsat-2近傍のセルでは、膜厚が薄いために光吸収ロスが低減してJscが増加する。従って、光照射後の効率はDpsatのセルよりも高くなるのである。

【0015】Dpsat-2よりさらに膜厚を薄くしていく

と、光照射によってVocは増加するが、Vocの絶対値はDpsatのセルの光照射後のVocよりも低くなってしまふ。ただし、薄いDpによって増加したJscとの兼ね合いで、ある膜厚まで効率がDpsatのセルよりも高くなる。

【0016】Dpsatのセルより効率の高くなる範囲については、Vocの最大値に対して、初期のVocが0.85～0.99倍になるようにp層の膜厚、不純物濃度等を制御すると、光照射後の効率が向上するという統一した結果が得られた。0.85倍よりもVocが低くなると、光照射後の効率は低下する。

【0017】光照射によるVocの増大の機構は明確には分かっていない。しかし、光照射によるVocの増加は、フォトカレントの増加によるものではなく、ダークカレントの減少によって発生していることを確認している。

【0018】光照射の前後で、ダークカレントの立ち上がる電圧が高い電圧にシフトしていることから、透明電極、p層、p-i界面、i層の電位分布が変化していると考えられる。また、光照射の前後で、片対数プロットのダークカレントの傾きが光照射後に小さくなり、ダイオードのn値が大きくなって拡散電流に対して再結合電流の割合が増加しているといえる。ただし、Voc相当の電圧より低いバイアス電圧におけるダークカレントの絶対値がフォトカレントに比較して小さいため、リーク電流としてはあまり効かないため、ダークカレントの立ち上がり電圧のシフトがVoc増加として現れると考えられる。

【0019】また、光照射によるVocの増加は、100～150℃で数時間の熱アニールを行うと初期値に回復する。従って、不純物の拡散などの不可逆な過程ではない。光照射による欠陥の生成、熱アニールによる欠陥の消滅の可逆過程が関連していると考えられる。

【0020】p型半導体層としては、a-Siまたはa-SiO<sub>2</sub>、a-SiC、a-SiN等のアモルファスシリコン合金、 $\mu$ c-Siまたは微結晶シリコンオキシライド、微結晶シリコンカーバイド、微結晶シリコンナイトライド等の微結晶シリコン合金もしくは多結晶シリコンであるものとする。

【0021】実験で確かめられたのは、p型半導体層がa-SiO<sub>2</sub>および $\mu$ c-Siの場合であるが、上記の他の材料もワイドギャップ半導体であり、同様の効果が得られると考えられる。

【0022】p型半導体層としてa-SiO<sub>2</sub>を用い、該p型半導体層の膜厚を、光照射前の開放電圧が最大となるp型半導体層の膜厚の0.25～0.83倍とした場合、具体的には膜厚を3～10nmとした場合には、後述のように効果が確認されている。

【0023】p型半導体層として $\mu$ c-Siを用い、該p型半導体層の膜厚を、光照射前の開放電圧が最大となるp型半導体層の膜厚の0.08～0.83倍とした場合、具体的には膜厚を5～50nmとした場合には、後述のように光照射後に効果が確認されている。i型半導体層とp型半導体層との間に、非単結晶薄膜からなるp-i界面層を

有するものとしてもよい。

【0024】p-i界面層の有無は、Vocや効率Effの絶対値には多少影響したが、いずれの場合もp型半導体層の薄い範囲で光照射によるVocの増加が認められ、同様の効果が得られた。

【0025】光強度1 SUNで10時間以上、或いは(光強度[SUN])<sup>2</sup> × (時間[h]) > 10なる条件の光照射をおこなえば、特性が安定することが実験により確かめられている。

#### 10 【0026】

【発明の実施の形態】〔実施例1〕図2は、本発明の第一の実施例の非単結晶薄膜太陽電池の構造を示す断面図である。このような薄膜太陽電池をセルと呼ぶことにする。

【0027】ガラス基板1の上に、金属電極2、a-Siのn層3、a-Siのi層4、a-SiO<sub>2</sub>のp-i界面層5、a-SiO<sub>2</sub>のp層6、透明電極7が順次積層され、その上にグリッド電極8が設けられている。

【0028】例えば、金属電極2は銀、アルミニウム等が用いられ、n層3の厚さは10～50nm、i層4の厚さは100～500nm、p-i界面層5の厚さは10～50nm、p層6の厚さは2～16nmであり、透明電極7はインジウム錫酸化物(以下ITOと記す)、酸化亜鉛(以下ZnOと記す)が用いられる。グリッド電極8は銀である。

【0029】以下に図2のセルの製造方法を以下に記す。ガラス基板1の上に、金属電極2をスパッタ法もしくは蒸着法で形成する。次にプラズマCVD法を用いて、a-Siのn層3、a-Siのi層4、a-SiO<sub>2</sub>のp-i界面層5、a-SiO<sub>2</sub>のp層6を順次形成する。そのときの成膜条件としては、基板温度が60～300℃、反応圧力が約10～100Paである。n層3成膜時の各ガス流量は、モノシラン(以下SiH<sub>4</sub>と記す)10～200ml/min、フオスフィン(以下PH<sub>3</sub>と記す)0.1～2ml/min、水素(以下H<sub>2</sub>と記す)100～2000ml/minである。i層4成膜時の各ガス流量は、SiH<sub>4</sub>10～2000ml/min、H<sub>2</sub>10～2000ml/minである。p-i界面層5成膜時の各ガス流量は、SiH<sub>4</sub>10～100ml/min、炭酸ガス(以下CO<sub>2</sub>と記す)1～50ml/min、H<sub>2</sub>200～2000ml/minである。p層6成膜時の各ガス流量は、SiH<sub>4</sub>10～200ml/min、CO<sub>2</sub>10～1000ml/min、ディボラン(以下B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>と記す)0.1～2ml/min、H<sub>2</sub>100～2000ml/minである。

【0030】続いて、透明電極7をスパッタ法もしくは蒸着法で形成し、その上に、グリッド電極8を形成する。図3は、上記の製造方法で作った図2のセルにおけるVocの光照射時間依存性を示す特性図である。縦軸はVoc、横軸は対数表示した時間である。光照射は、1 SUN(AM1.5、100mW/cm<sup>2</sup>)で、40～50℃で行っている。a-SiO<sub>2</sub>のp層6の厚さを、4、8、12nmと変えた三種類のセルについて示した。

【0031】Vocの初期値はp層6の膜厚12nmのセルが一番高く、8nm、4nmの順に低くなっている。光照射を行うと、p層6の膜厚12nmのセルは、単調にVocが減少する。p層膜厚8nmのセルは約10hの光照射でわずかにVocが増加し、それ以上の光照射時間では緩やかに減少している。初期と700h光照射後との間のVocの減少幅は、p層膜厚12nmのセルよりも小さく、700hの光照射後のVocはp層膜厚12nmのセルのVocとほぼ同じ値になっている。

【0032】これに対して、p層膜厚4nmのセルは、約10hまでの間にVocが0.04V増加し、10hを超えると緩やかに減少する。しかし、700hの光照射後においてもVocは初期のVocよりも高い。

【0033】p層膜厚12nmのセルと4nmのセルとで、光照射前にはVocに0.055Vの差があったが、10h以上光照射すると、Vocの差は0.01Vに減少する。つまり、p層膜厚が薄いセルは初期のVocが低くても、光照射後にVocが増加し、あるいは減少の割合が小さくて、p層膜厚の厚いセルのVocとほぼ同等の値を示すことになる。このとき光照射に必要な時間は1SUNで10h以上である。

【0034】図4は、図2の構造でa-SiOのp層6の膜厚を変えたセルについて、初期(Initial)と700h光照射後(Light soaked)の各種セル特性をまとめた特性図である。縦軸は、Voc、Jsc、FF、Effであり、横軸はp層膜厚である。

【0035】初期(○印)は、p層膜厚を厚くする程Vocが増大し、12nmで最大に達した後やや低下している。Jscは、p層膜厚3~4nmで一旦極大値をもち、それ以上の膜厚で単調に減少する。FFはp層膜厚とともに緩やかに増加している。効率(Eff)もp層膜厚4nmまで急速に増大した後、緩やかに増大し膜厚12nmで最大になっている。

【0036】これに対して、光照射後(●印)は、p層膜厚の薄い範囲では(5nm以下)、Vocが増加し、その増加幅は膜厚が薄いほど大きい。p層膜厚の厚い範囲では(6nm以上)、光照射後にVocが減少し、その減少幅は膜厚が厚いほど大きい。その結果、膜厚によるVocの差は小さくなり、4~16nmではほぼ一定のVocを示している。Jscは光照射後の値が初期値より低下し、低下の幅はほぼ一定で、初期値と同じような傾向を示している。FFも光照射後で減少するが、p層膜厚に対してはほぼ初期値とほぼ同じ依存性を示している。この結果光照射後については、p層膜厚の厚い側から薄くしていくと、4nmまでVocが高い値のまま、Jscが増加した分だけEffがやや増加する。さらにp層膜厚を薄くすると、光照射後のVocが減少するため、Effが減少する。従って、Effは約4nmで最大値をもつ。

【0037】光照射後のEffの値が、Vocの初期値が飽和するp層膜厚である12nmのセルの光照射後のEffを越

えているのは、p層膜厚が3~10nmの範囲である。すなわち、この膜厚範囲は、上記膜厚12nmの0.25~0.83倍に相当する。

【0038】図1は、初期(Initial)と700h光照射後(Light soaked)のEffとを、規格化したVocに対してプロットした特性図である。横軸は初期のVocの最大値で規格化した初期のVoc値[Voc(Normal)]、縦軸は初期(Initial)とそのセルの700h光照射後(Light soaked)のEffの値である。具体的に横軸は、初期のVocを、p層膜厚12nmのセルの初期のVocで規格化した。

【0039】初期のEffは、Voc(Normal)=1で最も大きく、Voc(Normal)が小さい程単調にEffが減少している。しかし、光照射後のEffは、Voc(Normal)が0.93近傍で極大になっており、そこから離れる程小さくなっている。そして、Voc(Normal)=0.85~0.99の範囲でVoc(Normal)=1のEffを超えている。

【0040】図5(a)は、Vocの光照射時間依存性を示す特性図である。図2のセル構造をもち、a-SiOのp層膜厚4nmのセルを用いた。横軸は光照射時間、縦軸はVocであり、パラメータは光照射強度とした。

【0041】光照射強度を1SUN、2SUN、5SUNと増加するに従って、Vocが増加して飽和する時間が10h、2h、0.3hと短くなっている。Vocの最大値はほぼ同じである。

【0042】図5(b)は、同じデータを、(光強度[SUN])<sup>2</sup> × (時間[h])に対してプロットした特性図である。いずれの光強度についても、Vocは(光強度[SUN])<sup>2</sup> × (時間[h])に対してほぼ同じ変化を示し、(光強度[SUN])<sup>2</sup> × (時間[h])が10以上でVocは飽和する。これは、電子と正孔の再結合頻度が、光照射で発生した電子密度と正孔密度の積に比例するため、光強度が2乗で飽和時間に効くと考えられる。

【0043】なお、光照射で増加したVocの増大分は、熱アニールで初期値に回復する可逆反応であった。図5では同一のセルを用いており、光照射と、130℃、4hの熱アニールを繰り返し行っている。

【0044】[実施例2] 図6は、本発明第二の実施例のセル断面図である。p-i界面層5と透明電極7との間にa-SiOのp層6の代わりにμc-Siのp層9を用いた以外は、セル構造、作成方法ともに図2のセルと同じである。

【0045】μc-Siのp層9は、プラズマCVD法を用いて作成した。製膜時の基板温度は60~200℃、反応圧力は10~100Paである。成膜時のガス流量は、SiH<sub>4</sub> 1~10ml/min、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 0.001~0.1ml/min、H<sub>2</sub> 100~2000ml/minとした。

【0046】図2のセルに光照射し、太陽電池特性の変化を調べた。μc-SiOをp層に用い場合も、a-SiOをp層に用いた場合と同様に、p層膜厚が厚いセルでは単調にVocが低下し、p層膜厚が薄いセルでは、Vocが増大した。

そのVocの増大は、1 SUN 10時間の照射でほぼ飽和した。

【0047】図7は、図6の構造で $\mu\text{c-Si}$ のp層9の膜厚を変えたセルについて、初期(Initial)と700h照射後(Light soaked)の各種セル特性をまとめた特性図である。縦軸は、Voc、Jsc、FF、Effであり、横軸はp層膜厚である。

【0048】初期(○印)は、p層膜厚を厚くする程Vocが増大し、60nmで最大に達した後やや低下している。Jscは、p層膜厚10~15nmで一旦最大値をもち、それ以上の膜厚で単調に減少する。FFはp層膜厚とともに緩やかに増加している。効率(Eff)もp層膜厚約15nmまで急速に増大した後、それ以上の膜厚では緩やかに増大し膜厚60nmで最大になっている。

【0049】これに対して、照射後(●印)は、p層膜厚の薄い範囲では(20nm以下)、Vocが初期より増大し、その増大率は膜厚が薄いものほど大きい。p層膜厚の厚い範囲では(30nm以上)、照射後にVocが減少し、その減少率は膜厚が厚いほど大きい。その結果、膜厚によるVocの差は小さくなり、15~90nmでほぼ一定のVocを示す。Jscは照射後の値が初期値より低下し、低下の幅はほぼ一定で、初期値と同じような傾向を示している。FFも照射後で減少するが、p層膜厚に対してはほぼ初期値とほぼ同じ依存性を示す。この結果照射後については、p層膜厚の厚い側から薄くしていくと、15nmまでVocが高く、Jscが増加した分だけEffがやや増加する。さらにp層膜厚を薄くすると、照射後のVocが減少するため、Effが減少する。従って、Effは15nmで最大値をもつ。

【0050】照射後のEffの値が、Vocの初期値が最大になるp層膜厚である60nmのセルの照射後のEffを超えているのは、p層膜厚が5~50nmの範囲である。すなわち、この膜厚範囲は、膜厚60nmの0.08~0.83倍に相当する。

【0051】図8は、初期(Initial)と700h照射後(Light soaked)のEffとを、規格化したVocに対してプロットした特性図である。横軸は初期のVocの最大値で規格化した初期のVoc値[Voc(Normal)]、縦軸は初期(Initial)とそのセルの700h照射後(Light soaked)のEffの値である。具体的に横軸は、初期のVocを、p層膜厚60nmのセルの初期のVocで規格化した。

【0052】初期のEffは、Voc(Normal)=1で最も大きく、Voc(Normal)が小さい程単調にEffが減少している。しかし、照射後のEffは、Voc(Normal)が0.93近傍で極大になっており、そこから離れる程小さくなっている。そして、Voc(Normal)=0.85~0.99の範囲でVoc(Normal)=1のセルのEffを超えている。この傾向は、p層としてa-SiO<sub>2</sub>を用いた実施例1についての図1と極めて良く似ている。

【0053】[実施例3] p層膜厚を一定にして、p層の

ボロン等のアクセプタ不純物濃度を減少させたセルをつくったところ、初期Vocが飽和する膜厚が厚くなった。そして、アクセプタ濃度の高いセルではVocが飽和する膜厚でも、アクセプタ不純物濃度が低いセルでは初期のVocが低く、照射後に増大した。照射後の効率Effが、同じ厚さでアクセプタ濃度の高いセルより向上し、初期Vocを初期Vocの最大値で規格化したVoc(Normal)が0.85~0.99の範囲で、Voc(Normal)=1のセルのEffを超えた。

10 【0054】これは、不純物濃度が低い場合にも、初期でVocが飽和する膜厚が厚くなるため、実質的にVocが飽和する膜厚よりも薄いp層になったことになり、p層膜厚を薄くしたときと同様の効果が得られたと考えられる。

【0055】これまで示した実施例は、p-i界面層5のあるセルであったが、p-i界面層5が無い場合も、照射によるVocの増加は認められ、Vocや効率Effの絶対値は低くなるが、同様の効果が得られた。

20 【0056】p層材料として、a-SiO<sub>2</sub>、 $\mu\text{c-Si}$ 以外のワイドギャップアモルファス合金、例えば、a-SiC、a-SiN、或いは微結晶の $\mu\text{c-SiO}_2$ 、 $\mu\text{c-SiC}$ 、 $\mu\text{c-SiN}$ 等を用いることも有効である。また、プラズマCVDやレーザーアニールなどで作成した薄膜多結晶シリコンを用いることも有効である。

30 【0057】また、基板としてはガラス基板を用いたが、金属基板、有機フィルム基板等を用いることも可能である。更に、ガラス基板や透光性フィルム基板などの透明な基板を用いた場合は、基板上に透明電極、p層、i層、n層、金属電極の順に積層することも可能である。p-i-n構造を2つ以上有するタンデム構造においても有効なことは勿論である。

【0058】

【発明の効果】以上説明したように本発明は、初期特性で最適化されたものが必ずしも照射後の特性にとって最適ではないこと、および照射後の特性を最大にする条件を明らかにした。

40 【0059】すなわち本発明によれば、非単結晶薄膜からなるp型半導体層、実質的に真性なi型半導体層、n型半導体層を積層したpin接合を少なくとも一つ有する非単結晶太陽電池において、照射前の開放電圧が、p型半導体の膜厚に対する照射前の開放電圧の最大値の0.85~0.99倍になるように該p型半導体層、例えばその膜厚、不純物濃度等を設定することによって、照射後の効率を向上できる。

【0060】照射の条件としては、光強度1 SUNで10時間以上、または光強度を上げて(光強度[SUN])<sup>2</sup> × (時間[h])を10以上とすることにより、照射時間を短縮して効率向上を図ることができる。

【0061】従って本発明は、非単結晶太陽電池の長期の使用に関して極めて重要、かつ有用な発明である。

【図面の簡単な説明】

11

【図 1】本発明実施例 1 の非単結晶薄膜太陽電池における初期、および光照射後の効率Eff と、初期Vocを初期Vocの最大値で規格化した値[Voc(Normal)] との関係を示す特性図

【図 2】本発明実施例 1 の非単結晶薄膜太陽電池の断面図

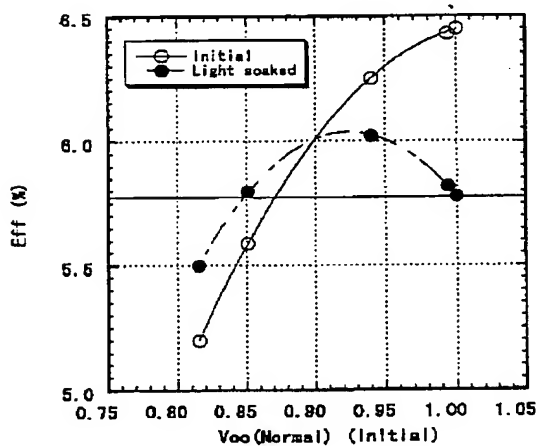
【図 3】実施例 1 の非単結晶薄膜太陽電池におけるVocの光照射時間依存性を示す特性図

【図 4】実施例 1 の非単結晶薄膜太陽電池における各種特性のp層膜厚依存性を示す特性図

【図 5】(a)は、本発明の第5の実施例である非単結晶太陽電池の光照射時間に対する開放電圧の変化。(b)は、(光強度[SUN])<sup>2</sup> × (時間[h]) に対する開放電圧の変化。

【図 6】本発明実施例 2 の非単結晶薄膜太陽電池の断面図

【図 1】



12

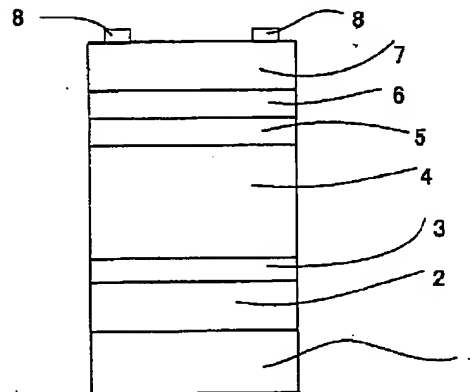
【図 7】実施例 2 の非単結晶薄膜太陽電池における各種特性のp層膜厚依存性を示す特性図

【図 8】本発明実施例 2 の非単結晶薄膜太陽電池における初期、および光照射後の効率Eff と、初期Vocを初期Vocの最大値で規格化した値[Voc(Normal)] との関係を示す特性図

【符号の説明】

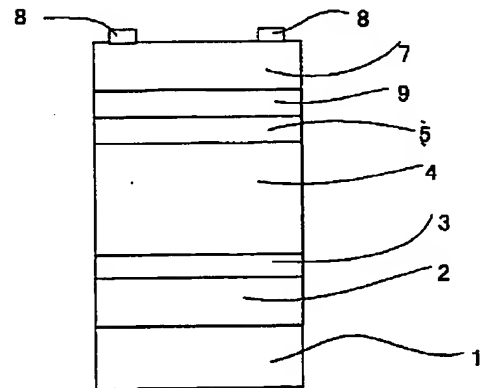
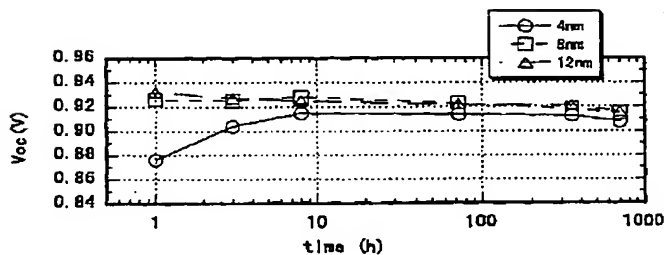
1. ガラス基板
2. 金属電極
3. アモルファスシリコンn層
4. アモルファスシリコンi層
5. アモルファスシリコンオキシドp-i界面層
6. アモルファスシリコンオキシドp層
7. 透明電極
8. グリッド電極
9. 微結晶シリコンp層

【図 2】



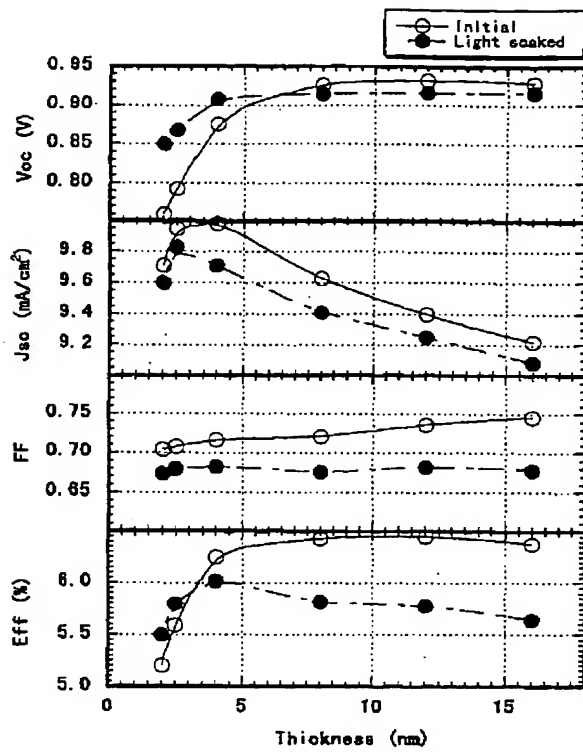
【図 6】

【図 3】

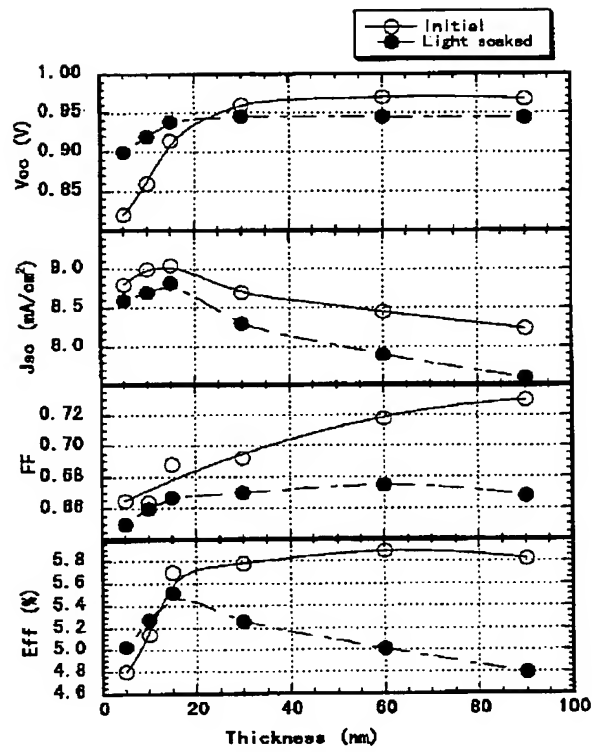




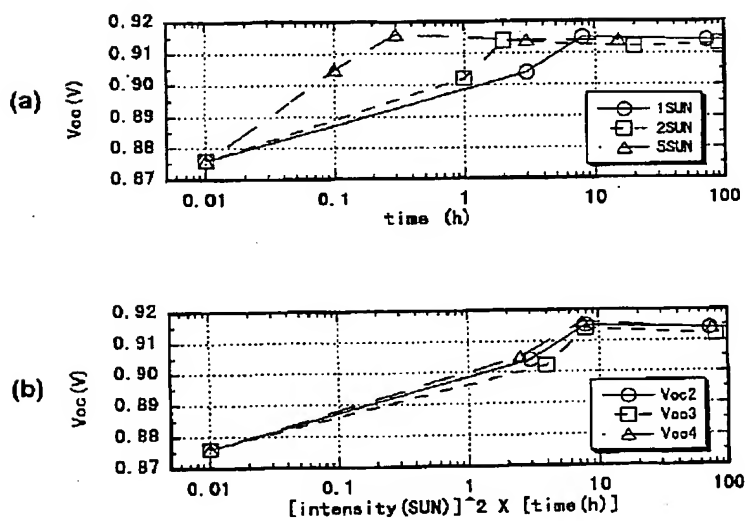
【図4】



【図7】



【図5】



【図 8】

